Über das
Pyrazo-iso-cumarazon und Isomere des 3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

ACAD.
LOND.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Max Ziesel
aus Wesel.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1909.

Referent: Herr Professor Dr. A. Michaelis.

Dem Andenken

meines Vaters, meiner lieben Mutter

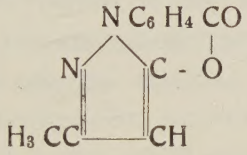
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551526_0008

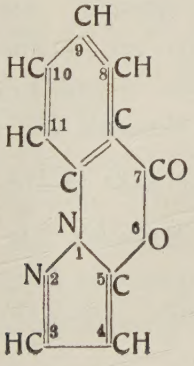
Theoretischer Teil.

Das von A. Michaelis und C. Eisenschmidt (Diss. Rostock 1904) zuerst dargestellte und von C. Krug (Diss. Rostock 1906) näher untersuchte Anhydrid des 1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-5-pyrazolons



bildete den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit.

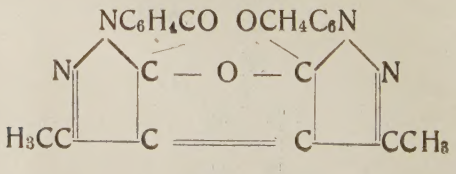
J. F. Leo (Diss. Rostock 1908) untersuchte ähnliche Anhydride, deren 3. und auch 4. Stellung im Pyrazolring durch Phenyl beziehungsweise Methyl und Karboxyl ersetzt waren. Er bezeichnet die Muttersubstanz dieser Körper, das Anhydrid des 1-o-Carboxylphenyl-5-pyrazolons



als Pyrazo-iso-cumarazon. — Der Einheitlichkeit wegen soll diese Benennung, welche sowohl die Beziehung der Verbindung zu dem Isocumarin, als auch zu dem Pyrazolon ausdrückt, auch hier angenommen werden.

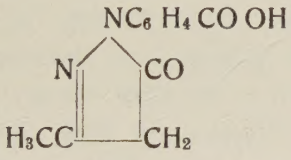
Das 3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon sollte zunächst der Kondensation mit Phenol durch Chlorzink unterworfen werden. Es wurde hierbei ein Körper in farblosen Nadeln erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 165° lag. Ein Kondensationsprodukt des 3-Methyl-Pyrazo-iso-cumarazons mit Phenol lag aber in demselben nicht vor, da der gleiche Körper auch beim Erhitzen des 3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons mit Zinkchlorid allein entstand. Letzteres hat also die Schmelzpunkterhöhung von 112° auf 165° bewirkt.

Auf die gleiche Weise erhielt Krug einen Körper vom Schmelzpunkt 174°. Bei einer Nachprüfung des von ihm selbst hergestellten Präparates schmolz dasselbe ebenfalls bei 165°, zeigte also auch den Schmelzpunkt des von mir gefundenen Körpers. Mehrere auf das sorgfältigste ausgeführte Kohlenstoff-Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen gaben Resultate, die bewiesen, dass der Körper nicht die von Krug angegebene Zusammensetzung haben konnte. Seine Analysen führten ihn zur Annahme einer Kuppelung von zwei Molekülen 3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon unter Austritt eines Moleküls Wasser.



Für obige Formulierung berechnet sich der Kohlenstoff zu 69,1%, wogegen ich Werte fand, die zwischen 65,82% und 66,31% lagen. Diese Werte, auch die des Wasserstoffs und Stickstoffs sind die gleichen, wie die des Ausgangsproduktes, sodass also die bei 165° schmelzende Verbindung dieselbe Zusammensetzung hat, wie die bei 112° schmelzende. Auch zeigte die Verbindung die einfache Molekulargrösse, wie mehrere Molekulargewichtsbestimmungen, die nach der Methode der Siedepunktserhöhung nach Landsberger ausgeführt wurden, ergaben.

Die dem 3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon entsprechende Karbonsäure



lag ebenfalls nicht vor, da sich hierfür 60,55% Kohlenstoff berechnen. Dieses 1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-5-pyrazolon wurde im Laufe der Untersuchung tatsächlich erhalten. Auch löste sich die bei 165° schmelzende Verbindung nicht in der Kälte, sondern erst beim Erwärmen in Sodalösung auf.

Ausser durch Einwirkung von Chlorzink entstand dieselbe Verbindung vom Schmelzpunkt 165° durch längeres Kochen des 3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons mit viel Wasser, wobei der Schmelzpunkt fortwährend stieg, bis er bei 165° konstant blieb.

Wurde eine methylalkoholische Lösung des 3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons mit Quecksilberlicht bestrahlt, so fand ebenfalls die gleiche Umlagerung statt.

Durch Analysen und durch Molekulargewichtsbestimmungen ist also festgestellt, dass der Körper vom Schmelzpunkt 165° dem Ausgangsprodukte isomer ist.

Bei weiteren Untersuchungen konnte noch ein dritter Körper von der gleichen Zusammensetzung des 3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons isoliert werden, dessen Schmelzpunkt bei 132° lag. Derselbe entstand durch Behandeln der bei 112° schmelzenden Verbindung mit kalter konzentrierter Schwefelsäure, während Krug angibt, nach dem Auflösen des Anhydrides in Eisessig durch Zusatz von Schwefelsäure die eingangs erwähnte Verbindung vom Schmelzpunkt 174° erhalten zu haben. Konzentrierte Salpetersäure führt das 3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon in der Kälte ebenso glatt in die bei 132° schmelzende Verbindung über, während durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure in der Wärme das schon von Eisenschmidt erhaltene salpetersaure Salz des 3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons vom Schmelzpunkt 210° entsteht, mit welchem wahrscheinlich die von Krug beschriebene Nitroverbindung identisch ist.

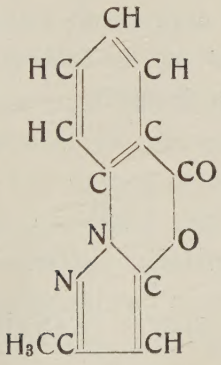
Durch längeres Kochen des 3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons in absolut alkoholischer Lösung bildet sich ebenfalls die bei 132° schmelzende Modifikation, während Krug so den Äthylester der Karbonsäure vom Schmelzpunkt 116° erhalten haben will.

Es existiert danach das 3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon in drei isomeren Modifikationen, von denen

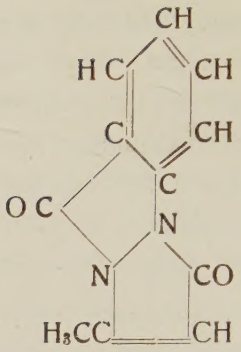
die eine vom Schmelzpunkt 165°, wie angegeben, durch Erhitzen mit Zinkchlorid, durch Kochen mit Wasser und durch Belichten mit der Uviollampe, dagegen das Isomere mit dem Schmelzpunkt 132° durch Kochen mit absolutem Alkohol und durch Einwirkung sowohl von konzentrierter Schwefelsäure, als auch von konzentrierter Salpetersäure in der Kälte erhalten wurde.

Die bei 112° schmelzende Verbindung, bisher als 3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon bezeichnet, soll für die Folge als γ-Modifikation, die bei 132° als β und die bei 165° schmelzende Verbindung als α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon bezeichnet werden.

Für das γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon, das bei der Destillation des 1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols entsteht, wird die schon von Eisenschmidt aufgestellte Formulierung die richtige sein.

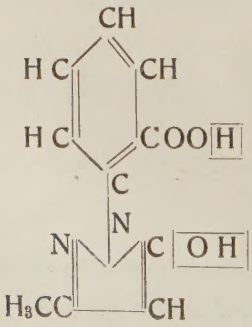


Für eine der beiden andern Modifikationen könnte folgende Formel aufgestellt werden,

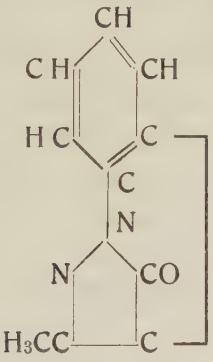


welche sich ergibt, wenn man den Pyrazolring in der Form des Isopyrazolons schreibt, und dann zwischen der NH-Gruppe und der Karboxylgruppe Ringschluss erfolgt.

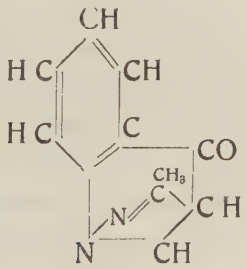
Bei der dritten Modifikation könnte nach vorauf-gegangener Aufspaltung zur Karbonsäure der Benzolring eine räumliche Änderung erfahren haben, sodass der-selbe nicht mehr in der Ebene des Fünfringes liegt, sondern senkrecht dazu steht. Durch Abspaltung eines Moleküls Wasser erfolgt die Schliessung des Pyrazolon-Ringes durch einen Sechsring.



Die Umlagerung könnte aber auch so,



oder anders geschrieben so



erklärt werden, dass erst durch Aufspaltung die Karbonsäure entsteht, deren Hydroxylgruppe dann mit einem in 4-Stellung sich befindlichen H-Atom als Wasser austritt, wodurch die Schliessung eines neuen Sechsringes erfolgt, wie die zweite Formulierung klar zeigt.

Ob nun die aufgestellten Formeln den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, soll dahingestellt bleiben; jedenfalls bringen die Formeln die Tatsache der Isomerie klar zum Ausdruck.

Bei der Destillation sowohl des β- als auch des α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons unter gewöhnlichem

Druck, entsteht durch Umlagerung das γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon.

Eisenschmidt erhielt durch Addition von Salzsäure an das γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon dessen salzsaures Salz vom Schmelzpunkt 220°, das ein Molekühl Wasser enthält. Die gleiche Verbindung vom Schmelzpunkt 220° entsteht auch aus der α- und β-Verbindung.

Durch Aufnahme von Wasser geht das γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon in die entsprechende Säure über.

Krug glaubte, dass dieselbe schon beim Kochen mit Wasser entstehe und isolierte ein Produkt vom Schmelzpunkt 139°, das jedoch aus einem Gemisch zweier Isomerer besteht und bei genügend langem Kochen wie schon erwähnt, in das α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon vom Schmelzpunkt 165° übergeht. Das 1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-5-pyrazolon lässt sich jedoch leicht erhalten durch Ansäuren einer alkalischen Lösung des γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons und schmilzt glatt bei 191°. Aber nicht nur das γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon, sondern auch die α- und β-Verbindung, also alle drei Isomere geben auf diese Weise die gleiche Säure.

Durch Umsetzung des γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung erhielt Krug die Isonitrosoverbindung der Säure. Auf solche Art gelang mir die Darstellung nicht; es wurde unverändertes γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon zurückerhalten. Ich erhielt jedoch die Verbindung durch Eintropfenlassen einer schwach alkalischen γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon-Lösung in eine mit Salzsäure

angesäuerte Natriumnitritlösung, wobei sie sich bald krystallinisch abschied. Krug gibt den Schmelzpunkt der Isonitrosoverbindung zu 131 ° an. Ich fand den Schmelzpunkt 133 °; die Verbindung enthielt jedoch ein Molekül Wasser, das sie beim Erhitzen abgab. Die wasserfreie Verbindung schmolz bei 200 °. Dieselbe Isonitrosoverbindung entstand auch aus dem α- und dem β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon.

Krug liess Phosphorpentachlorid auf das γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon einwirken und erhielt ein Dichlorprodukt, das mit Wasser gekocht das bekannte 1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol vom Schmelzpunkt 169 ° lieferte. Auf dieselbe Weise liessen sich mit Phosphoroxychlorid auch α- und β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon in die gleiche Säure überführen.

Durch Einwirkung von Brom auf α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon in Eisessiglösung wurde ein bei 187 ° schmelzendes Bromid erhalten.

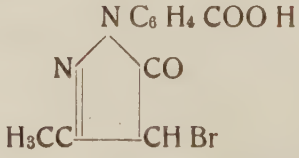
Auf gleiche Weise entstand aus dem β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon ein bei 151 ° schmelzendes Bromid.

Krug stellte ebenfalls ein Bromid her, indem er, wie oben verfahrend, auf γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon Brom einwirken liess und gab ihm den Schmelzpunkt 174 °, den ich nicht erreichen konnte. Ausserdem gibt Krug den berechneten Bromgehalt zu 29,73 % an, statt 28,67 %. Das von mir aus dem γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon dargestellte Bromid hatte nach der ersten Krystallisation den Schmelzpunkt 135—137 °. Eine Brombestimmung ergab auch den für das Bromid verlangten Bromgehalt. Bei weiterem

Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt, bis die vierte Krystallisation den nun konstant bleibenden Schmelzpunkt 151° ergab. Es hatte sich also das γ-Bromid in das β-Bromid umgelagert.

Ob nun dem γ-Bromid in der Tat der Schmelzpunkt 135—137° zukommt, ist nicht zu entscheiden; es könnte ja schon bei der Darstellung ein Gemisch der beiden Isomeren entstanden sein. Dass das Produkt 135—137° rein ist, dass also der Schmelzpunkt nicht etwa durch Verunreinigungen gedrückt ist, ist bewiesen durch die Brombestimmung.

Alle drei isomeren Bromide gaben nach dem Lösen in Natronlauge und nachfolgendem Ansäuren mit Salzsäure das bei 202° schmelzende 1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-4-brom-5-pyrazolon.



Es wurde versucht, durch Einwirkung von Brom auf das 1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-5-pyrazolon die in 4. Stellung bromierte Säure zu erhalten; dieselbe wird wohl intermediär entstehen, spaltet aber sofort Wasser ab und geht in das bei 151° schmelzende Bromid des β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons über.

Während das γ-Bromid noch erhalten, jedoch leicht in das β-Bromid übergeführt wurde, erhielt ich aus dem β und γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon sofort ein gleiches Jodid vom Schmelzpunkt 182°, dargestellt durch Einwirkung von Jod in essigsaurer Lösung. Dem α-Bro-

mid entsprach das α-Jodid vom Schmelzpunkt 198°, das auf obige Weise nicht zu erhalten war, sondern erst nach Zufügen von Jodsäure.

Das salpetersaure Salz des γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons wurde schon, wie oben erwähnt, von Eisenschmidt durch Erwärmen des γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons mit verdünnter Salpetersäure erhalten und zeigte den Schmelzpunkt 210°. Bei der gleichen Behandlung des α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons konnte das salpetersaure Salz nicht erhalten werden. Es färbte sich das α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon nach Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf dem Wasserbade etwas rötlich. Nachdem das Produkt umkrystallisiert worden war, hatte es den Schmelzpunkt 165°, war also unverändertes α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon.

Durch Behandeln der α, β und γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazone mit konzentrierter Salpetersäure in der Wärme, resultierte in allen drei Fällen ein intensiv rot gefärbter Körper, der nicht gereinigt werden konnte und auch keinen glatten Schmelzpunkt zeigte.

Mit Ammoniak ging α, β und γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon in das gleiche Imid über, welches den Schmelzpunkt 280° zeigte.

Ein Versuch, das Imid mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte umzulagern, gelang nicht. Es hinterblieb unverändertes Imid.

Diazobenzolchlorid wirkte auf alle drei Isomere in der gleichen Weise. Es wurde 1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-pyrazolon erhalten.

Der Versuch Phosphoroxychlorid auf den Azobenzol-

körper einwirken zu lassen, führte nur zu einem harzigen Produkt, aus dem sich ein einheitlicher Körper nicht isolieren liess.

Ebenso gelang es mir nicht, ein Benzoylderivat des γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons zu erhalten, obschon Krug durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkalische Lösung des γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons das Benzoylderivat vom Schmelzpunkt 170° erhalten haben will. Ich konnte diesen Körper nicht isolieren, vielmehr erhielt ich nur Benzoesäure einerseits und 1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-pyrazolon andererseits.

Krug erhielt mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazid des γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons. α und β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon lieferten das gleiche Resultat, doch wurde, um die Ausbeute etwas zu verbessern, eine andere Methode eingeschlagen, die im praktischen Teil angegeben ist.

Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das 1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-5-pyrazolon erhielt ich die bei 243° schmelzende Benzaldehydverbindung, während Krug, der den Versuch in etwas anderer Weise anstellte, einen bei 149° schmelzenden Körper erhielt.

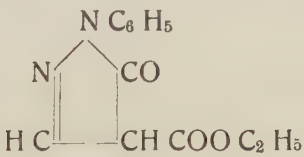
Es war nun von Interesse, nach Auffindung von Isomeren des 3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons und dessen Halogenderivaten, in eine Prüfung einzutreten, ob die Muttersubstanz des besprochenen Anhydrides: das Anhydrid des 1-o-Carboxylphenyl-5-pyrazolons, oder kürzer, das Pyrazo - iso - cumarazon, die gleichen Isomerieerscheinungen zeigen würde.

Zur Herstellung dieser Verbindung wurde nach den Angaben von Claisen und Haase [B. 28, 35] o-Tolylhydrazin mit Aethoxymethylenmalonsäureester in Reaktion gebracht, wobei das o-Tolylhydrazid der Aethoxymethylenmalonsäure unter Austritt eines Moleküls Alkohol entstand:

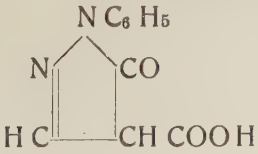
$$CH_3 . C_6H_4 NH NH_2 + C_2 H_5 OCH : C < \begin{matrix} CO\,OC_2 H_5 \\ CO\,OC_2 H_5 \end{matrix} =$$

$$CH_3 C_6 H_4 NH NH . CH : C < \begin{matrix} CO\,OC_2 H_5 \\ CO\,OC_2 H_5 \end{matrix} + C_2 H_5 OH$$

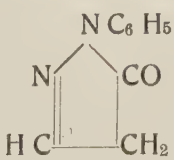
Claisen und Haase führten das auf die gleiche Weise gebildete Phenylhydrazid durch Erhitzen auf 170° in den 1-Phenyl-5-pyrazolon-4-carbonsäureester



über, der durch Verseifen mit Natronlauge die Säure

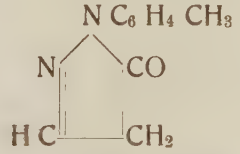


lieferte, welche beim Erhitzen auf dem Wasserbade unter Kohlensäureabspaltung in das 1-Phenyl-5-pyrazolon

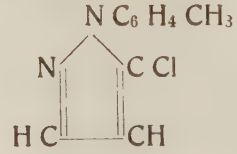


übergeht.

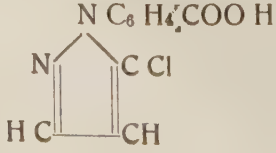
Es gelang mir nicht, aus dem Tolylhydrazid durch Erhitzen, weder bei der für das Phenylhydrazid angegebenen Temperatur von 170°, noch bei niederen Temperaturen den Carbonsäureester zu erhalten. Es trat vielmehr neben Alkohol- und Kohlensäureabspaltung vollständige Zersetzung ein. Ich versuchte deshalb über den Ester hinweg zu arbeiten und sofort die Säure zu gewinnen, indem ich das o-Tolylhydrazid mit Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmte, und darauf mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzte. Bei der Säurebildung blieb jedoch die Reaktion nicht stehen, sondern es wurde auch noch Kohlensäure abgespalten. Ich erhielt so also durch eine Operation aus dem Hydrazid das 1-o-Tolyl-5-pyrazolon.



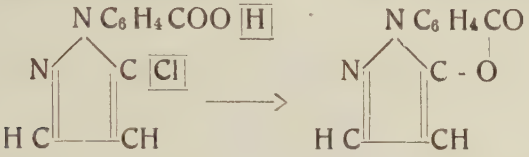
Durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid entsteht aus diesem Pyrazolon das 1-o-Tolyl-5-chlorpyrazol,



das bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung in das 1-o-Carboxylphenyl-5-chlorpyrazol



übergeführt wird, welches bei der trocknen Destillation unter Salzsäureentwicklung in das Pyrazo-iso-cumarazon

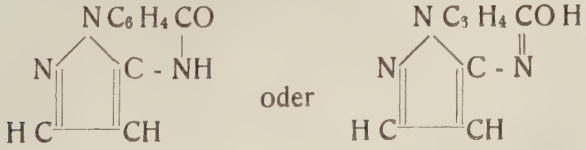


übergeht.

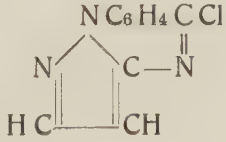
Analog, wie beim 3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon wurde versucht, vom Pyrazo-iso-cumarazon isomere Verbindungen darzustellen; doch führten die gleichen angewandten Mittel zu keinem Erfolge. Der Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials blieb unverändert. Zur Entstehung der Isomerierscheinungen ist höchstwahrscheinlich die Besetzung der 3-Stellung durch ein Radikal erforderlich.

Die dem Anhydrid entsprechende Carbonsäure konnte nicht gefasst werden.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Pyrazo-iso-cumarazon wurde das Imido-pyrazo-iso-cumarazon oder 7-Hydroxyl-pyrazo-chinazolin

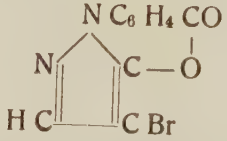


erhalten, dass beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid in das 7-Chlor-pyrazo-chinazolin



überging.

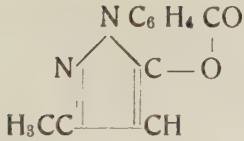
Wird die essigsaure Lösung des Pyrazo-iso-cumarazons mit Brom versetzt, so tritt das Halogen in 4-Stellung substituierend ein und es bildet sich 4-Brom-pyrazo-iso-cumarazon,



von welchem Isomere ebenfalls nicht zu fassen waren.

Experimenteller Teil.

γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon.



Diese Verbindung wurde nach den Angaben von A. Michaelis und C. Eisenschmidt (Diss-Rostock 1904) durch Destillation des 1-o-Carboxyl-phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols dargestellt. Es möge erwähnt sein, dass eine einmalige Destillation der Säure genügt, um ein chlorfreies Produkt zu erhalten, wenn die Säure längere Zeit etwas unterhalb ihres Siedepunktes gehalten wird, bis die Salzsäure vollständig entwichen ist. Eine nochmalige Destillation unter vermindertem Druck reinigt den Körper vollständig, der dann eine schneeweisse, krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 112 ° bildet. Er kann aus Methylalkohol oder Benzol unverändert umkrystallisiert werden, während er durch längeres Erhitzen mit Alkohol allmählich in die höher schmelzende Modifikation übergeht.

α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon.

1. Methode.

In einem Reagenzrohre wurden 2 gr γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon geschmolzen und dazu ein Über-

schuss [3 gr] von vollkommen trockenem Chlorzink gegeben. Das Rohr wurde mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen und sechs Stunden lang im Paraffinbade auf 165 ° erhizt. Schon nach kurzer Zeit färbte sich der Inhalt rötlich, und nach Verlauf von sechs Stunden erstarrte derselbe nach langsamen Abkühlen zu einer tiefrot gefärbten Masse. Dieselbe wurde in Alkohol gelöst, und diese Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, um vorhandenes basisches Chlorzink in Lösung zu bringen. Es schieden sich bräunlich-gelb gefärbte Nädelchen aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert von gelber Farbe waren. Aus 2 gr γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon resultierten 1,5 g α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon. Zur Reinigung wurde die wässrig-alkoholische Lösung einige Stunden mit Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrat krystallisierten nach einiger Zeit farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 165 °. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und Eisessig, aus denen sie auf Zusatz von Wasser wieder ausfallen, ferner löslich in Benzol, Xylol, Natronlauge und beim Erwärmen auch in kohlensaurem Natrium. In Äther sind sie schwer löslich.

2. Methode.

Zu dem gleichen Körper gelangte ich auch durch längeres Kochen des γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons mit viel Wasser. In einem Kölbchen wurde 1 gr γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon in 200 ccm Wasser suspendiert und sechs Stunden lang erhitzt, wobei das Wasser immer auf 200 ccm aufgefüllt wurde. Nach dem Erkalten schied sich ein schwach gelb gefärbter

Körper aus, der bei 140—145 ° schmolz. Nach nochmaligem sechsstündigem Erhitzen und Eindampfen der Lösung lag der Schmelzpunkt bei circa 155 °. Nach Zugabe von 200 ccm Wasser und weiterem sechsstündigem Erhitzen und Eindampfen zeigte der Körper den Schmelzpunkt 163 °. Derselbe blieb auf Zugabe von Wasser und nach zweimal sechsstündigem Erhitzen derselbe. Aus Alkohol mit Wasser umkrystallisiert, schieden sich schwach gelbgefärbte Nädelchen vom Schmelzpunkt 165 ° ab. Bei einem zweiten Versuch wurde, da das γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon selbst in kochendem Wasser schwer löslich ist, 1 gr desselben in 1 Liter kochendem Wasser gelöst, und die Lösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers sechs Stunden lang im Sieden erhalten. Diese Zeit genügte, um das gelöste γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon in die höher schmelzende Modifikation überzuführen, wie eine Prüfung ergab. Die Lösung wurde eingeengt, und der ausgeschiedene Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 165 °.

Mischproben der nach diesen zwei Methoden erhaltenen α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazone, zeigten ebenfalls den Schmelzpunkt 165 °.

Kohlenwasserstoffbestimmung der nach der 1. Methode erhaltenen Verbindung.

1) 0,1761 g Substanz gaben 0,4250 CO_2 und 0,0675 H_2O.

2) 0,2030 g Substanz gaben 0,4936 CO_2 und 0,0763 H_2O.

Gefunden	Berechnet
1) 65,82 % C	66,00 % C
2) 66,31 % C	
1) 4,3 % H	4,00 % H
2) 4,21 % H	

Stickstoffbestimmung

der nach der 1. Methode erhaltenen Verbindung.

0,3124 g Substanz gaben 37,9 ccm N bei 15 ° und 765 mm.

Gefunden	Berechnet
14,30 % N	14,00 % N

Kohlenwasserstoffbestimmung

der nach der 2. Methode erhaltenen Verbindung.

0,2640 g Substanz gaben 0,6376 CO_2 und 0,1045 H_2O.

Gefunden	Berechnet
65,86 % C	66,00 % C
4,43 % H	4,00 % H

Mehrere Molekular-Gewichts-Bestimmungen, die nach der Methode von Landsberger ausgeführt wurden, ergaben, dass dem α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon das einfache, nicht etwa das doppelte Molekular-Gewicht zukommt. Als Lösungsmittel wurde absoluter Alkohol genommen, dessen Konstante 11,5 ist. Die Berechnung geschah nach der Formel:

$$M = \frac{100 \,.\, \text{Substanz} \,.\, \text{Konstante}}{\text{Differenz} \,.\, \text{Lösungsmittel}}$$

1) 0,2668 g Substanz ergaben in 14,6186 Lösungsmittel eine Erhöhung des Siedepunktes um 0,095 °.

Gefundenes Mol Gewicht = 221
Berechnetes Mol. Gewicht = 200.

2) 0,4066 g Substanz ergaben in 21,3220 g Lösungsmittel eine Erhöhung des Siedepunktes um 0,10 °.

Gefundenes Mol. Gewicht = 219.

3) 0,8220 g Substanz ergaben in 22,1000 g Lösungsmittel eine Erhöhung des Siedepunktes um 0,20 °.

Gefundenes Mol. Gewicht = 214.

4) 0,4862 g Substanz ergaben in 16,1644 g Lösungsmittel eine Erhöhung des Siedepunktes um 0,16 °.

Gefundenes Mol. Gewicht = 216.

Somit ist die einfache Molekulargrösse nachgewiesen. Es ist also nicht Polymerisation, sondern Isomerisation eingetreten.

Konzentrierte Schwefelsäure oder Salpetersäure wirkten auf das α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon nicht ein. Das in 10 ccm reiner Schwefelsäure oder Salpetersäure in der Kälte gelöste α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon blieb nach 12 Stunden unverändert. In Wasser gegossen schied sich das α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon wieder ab, welches aus Alkohol umkrystallisiert bei 165 ° schmolz.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ging das α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon ohne Zersetzung in das bei 112 ° schmelzende γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon über.

β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon.

1. Methode.

0,5 g γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon wurde in 2 ccm konzentrierter Salpetersäure in der Kälte gelöst. Die Lösung färbte sich bräunlich und wurde nach einer Viertelstunde in Wasser gegossen, wobei ein farbloser feinkrystallinischer Körper ausfiel, der aus Alkohol nach Zugabe von wenig Wasser umkrystallisiert, farblose Nadeln bildete, die bei 132 ° schmolzen. Löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, etwas schwerer in Natronlauge. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geht der Körper in das bei 112 ° schmelzende γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon über.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2926 g Substanz gaben 0,7091 g CO_2 und 0,0970 H_2O.

Gefunden	Berechnet
66,11 % C	66,00 % C
3,71 % H	4,00 % H

Stickstoffbestimmung

1) 0,1574 g Substanz gaben 19,4 ccm N bei 18 ° und 759 mm.

Gefunden	Berechnet
14,21 % N	14,00 % N

2) 0,1916 g Substanz gaben 23,0 ccm N bei 15 ° und 769 mm.

Gefunden	Berechnet
14,22 % N	14,00 % N

2. Methode.

1 g γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon wurde in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure im Reagenzglas

in der Kälte gelöst. Nach einer halben Stunde gab eine Probe mit Wasser verdünnt einen farblosen, feinkrystallinischen Niederschlag, der bei 129 ° schmolz. Nachdem das Gemisch noch weitere zwanzig Stunden sich selbst überlassen war, wurde das ganze in Wasser gegossen, der farblose voluminöse Niederschlag abgesogen, gewaschen und aus Alkohol mit wenig Wasser umkrystallisiert. Es schieden sich lange, farblose, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 132 ° ab, die identisch waren mit den durch Einwirkung von kalter Salpetersäure auf das γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon erhaltenen. Auch dieser Körper ging durch Destillation unter gewöhnlichem Druck wieder in das bei 112 ° schmelzende γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon über. Eine Mischprobe der auf diese beiden Methoden erhaltenen Substanzen schmolz genau bei 132 °. Die Umlagerung geschah fast momentan, denn bei einem zweiten Versuche wurde die schwefelsaure Lösung des γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons eine viertel Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol zeigte der farblose Körper den Schmelzpunkt 132 °. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie bei der ersten Methode angegeben wurde. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck tritt wieder Umlagerung zum γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon ein.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1630 g Substanz gaben 0,3964 g CO_2 und 0,0578 g H_2O.

Gefunden	Berechnet
66,32 % C	66,00 % C
3,97 % H	4,00 % H

3. Methode.

1 g γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon wurde mit absolutem Alkohol sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Filtrieren wurde der Alkohol im Vakuumexsikkator verdunstet. Es krystallisierte ein farbloser Körper in langen Nadeln büschelförmig aus vom Schmelzpunkt 132 °. Nach nochmaligem sechsstündigem Erhitzen mit absolutem Alkohol blieb der Schmelzpunkt ungeändert. Eine Mischprobe mit der durch konzentrierte Salpetersäure erhaltenen Substanz zeigte genau den Schmelzpunkt 132 °. Auch dieser Körper löste sich in den gleichen Lösungsmitteln, wie bei den vorhergehenden Methoden angegeben, und ging beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck in das bei 112 ° schmelzende γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon über.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2500 g Substanz gaben 0,6072 g CO_2 und 0,0890 g H_2O.

Gefunden	Berechnet
66,24 % C	66,00 % C
3,99 % H	4,00 % H

Da C. Krug (Diss. Rostock 1906) durch die obige Alkoholbehandlung den Carbonsäureester vom Schmelzpunkt 116° erhalten zu haben angibt, wurde, um zu diesem Ester zu gelangen, 1 g γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst,

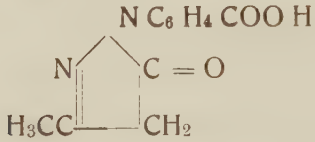
5 ccm reine Schwefelsäure tropfenweise hinzugegeben und am Rückflusskühler sechs Stunden gekocht. Da sich aus der Lösung nach längerem Stehen keine Krystalle abschieden, wurde nach dem Verdünnen mit Wasser die Säure sehr vorsichtig durch Soda neutralisiert, wobei das Ausgangsmaterial, das γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon unverändert ausfiel. Esterbildung hatte also nicht stattgefunden.

Belichtung des γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons mit der Uviollampe.

Eine in der Kälte gesättigte Lösung des γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons in Methylalkohol wurde drei Tage lang den Strahlen der Uviollampe ausgesetzt. Ein Teil der Lösung wurde im Vakuumexsikkator vollkommen zur Trockne gebracht, und der ausgeschiedene Körper aus Alkohol fraktioniert krystallisiert. Die zuerst ausgeschiedenen farblosen Krystalle hatten den Schmelzpunkt 164° = α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon. Spätere Fraktionen zeigten fallende Schmelzpunkte, weshalb angenommen werden musste, dass die Umlagerung nicht vollständig war. Deshalb wurde der Rest der methyl-alkoholischen Lösung noch fünf Tage den Strahlen des Quecksilberlichtes ausgesetzt. Nach dieser Zeit hatten sich schwach gelb gefärbte Nadeln abgeschieden, die bei 215—220° schmolzen. Es hatte sich wahrscheinlich ein Polymeres gebildet. Da die Ausbeuten in beiden Fällen äusserst gering waren, wurde von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Bei einem Versuche, in dem ich Xylol als indifferentes Lösungsmittel anwandte, wurde der Schmelzpunkt des γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons nach dreitägigem Belichten nicht geändert.

1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-5-pyrazolon.



K r u g erhielt durch Kochen des γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons mit Wasser einen bei 139 ° schmelzenden Körper und hielt diesen für das 1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Wie schon in der Einleitung gesagt, ist dieses isolierte Produkt ein Gemisch zweier Isomerer und geht bei weiterem Kochen in das α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon vom Schmelzpunkt 165 ° über. Die dem γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon entsprechende Säure erhielt ich auf folgende Weise. Da sich das γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon in kalter Natronlauge ziemlich schwer auflöst, wurde auf dem Wasserbade erwärmte Lauge angewandt. Die Lösung färbte sich rot und wurde nach dem Filtrieren mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Es schieden sich nach einiger Zeit lange säulenförmige, schwach gefärbte, glänzende Krystalle aus, die an der Luft beim Trocknen den Glanz verloren. Der Schmelzpunkt lag bei 190 °. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser schmolzen die fast farblosen Krystalle bei 191 °. Die Säure ist löslich in Alkohol, Eisessig, Natronlauge

und Sodalösung, schwer in Äther. Durch Erhitzen mit Eisessig geht sie leicht in das γ-3-Methyl-pyrazo-isocumarazon über. Im trocknen Reagenzglase über freier Flamme vorsichtig erwärmt, zeigten sich an der Gefässwand Wassertröpfchen, sodass die Vermutung nahe lag, anzunehmen, dass der Körper Krystallwasser enthielt. Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurde eine gewogene Menge der Säure auf 105° erhitzt und im Abstande von je 2 Stunden gewogen. Auch nach zwölfmaligem Wägen war kein konstantes Gewicht zu erzielen. Es zeigte sich, dass die Säure bei obiger Temperatur teils unter Abspaltung von Konstitutionswasser in ihr Anhydrid überging, da der Schmelzpunkt erheblich niedriger lag, teils sublimierte.

Eine neue Portion der Säure wurde zwischen Fliesspapier getrocknet, dann auf einer Tonplatte zerrieben und eine bestimmte Menge in einen mit Schwefelsäure beschickten Exsikkator gebracht. Nach dreimal 24 Stunden war nur eine äusserst geringe Gewichtsabnahme festzustellen, die, da sie 0,2 % Wasser entsprach und wahrscheinlich durch anhaftende Feuchtigkeit bedingt war, die Annahme von Krystallwasser nicht bestätigte. Vollends hinfällig wurde die Vermutung durch die Analysen, die auf die wasserfreie Säure stimmten.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1168 g Substanz gaben 0,2604 g CO_2 und 0,0491 g H_2O.

Gefunden	Berechnet
60,79 % C	60,55 % C
4,71 % H	4,59 % H

Stickstoffbestimmung.

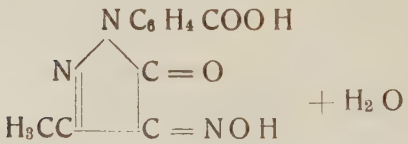
1. 0,2010 g Substanz gaben 22,5 ccm N bei 21° und 760 mm.

2. 0,1668 g Substanz gaben 18,5 ccm N bei 20° und 758 mm.

Gefunden	Berechnet
1. 12,75 % N	12,84 % N
2. 12,65 % N	

α- und β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon lieferten auf die gleiche Weise die gleiche Säure mit demselben Schmelzpunkt. Mischproben der aus α- und β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon und eine solche der aus α- und γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon erhaltenen Säuren hatten den gleichen Schmelzpunkt 191°.

1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon.



Die schwach alkalische Lösung des γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons wurde in eine mit Salzsäure angesäuerte, gekühlte Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit eingetropft. Es krystallisierte ein gelbbraun gefärbter Körper aus, der in heissem Wasser, Alkohol und Alkali leicht, in Benzol und Chloroform schwer löslich war. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser sinterte die Verbindung bei vorsichtigem

Erhitzen ungefähr bei 133–140°, wohl infolge eines Gehaltes an Krystallwasser, zusammen, erstarrte dann wieder vollständig und schmolz glatt bei 200° unter Zersetzung. Krystallwasser- und Stickstoffbestimmungen ergaben dann auch tatsächlich einen Gehalt von einem Molekühl Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung.

0,2152 g Substanz hatten nach zwölfstündigem Erhitzen auf 100° — 0,0148 g an Gewicht verloren.

Gefunden	Berechnet
6,87 % H_2O	6,79 %
	auf 1 Mol. H_2O.

Stickstoffbestimmung

der im Schwefelsäureexsikkator getrockneten Substanz.

0,2789 g Substanz gaben 39,25 ccm N bei 19° und 754 mm.

Gefunden	Berechnet
16,04 % N	15,85 % N

Stickstoffbestimmung

der bei 100° getrockneten Verbindung.

0,1894 g Substanz gaben 28,7 ccm N bei 18° und 758 mm.

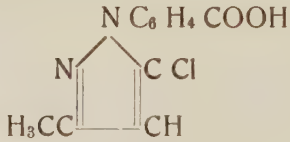
Gefunden	Berechnet
17,45 % N	17,00 % N.

Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Substanz war konstant geblieben, wie eine Schmelzpunktbestimmung ergab.

α- und β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon gaben dieselbe Isonitrosoverbindung, da ja durch Lösen in Natronlauge alle drei Verbindungen die gleiche Säure bilden.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf α- und β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon.

Krug gelangte durch Erhitzen von γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon mit Phosphorpentachlorid zu einem Dichlorid vom Schmelzpunkt 36°, das durch heisses Wasser in die bekannte Carbonsäure vom Schmelzpunkt 169°



übergeführt wurde.

Die gleiche Säure entsteht auch aus dem α- und β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon durch Phosphoroxychlorid.

1,4 g α- respektive β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon wurden mit 10 g Phosphoroxychlorid im Reagenzrohr am Rückflusskühler auf dem Wasserbade vier Stunden erhitzt. Es trat lebhafte Reaktion unter Violettfärbung der Lösung ein. Letztere wurde in Eiswasser gegossen, wobei sich ein dunkelgefärbter Körper abschied. Die überstehende Flüssigkeit war grün gefärbt. Nach Zerstörung des Überschusses von Phosphoroxy-

chlorid wurde mit Äther aufgenommen, wobei die wässrige Lösung farblos wurde, die ätherische Flüssigkeit darauf mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abfiltrieren verdunstet. Es hinterblieben fast farblose Krystalle, die, aus Alkohol auf Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert, ganz farblos waren und den Schmelzpunkt 169° zeigten. Das entstandene 1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol löste sich in Natronlauge und fiel durch Säure wieder aus.

Chlorbestimmung

der aus α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon erhaltenen Säure.

0,4020 g Substanz gaben 0,2445 g Ag Cl.

Gefunden	Berechnet
15,05 % Cl	15,01 % Cl

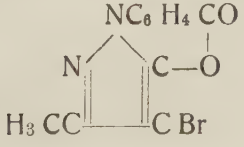
Chlorbestimmung

der aus β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon erhaltenen Säure.

0,0704 g Substanz gaben 0,0432 g Ag Cl.

Gefunden	Berechnet
15,18 % Cl	15,01 % Cl

α-3-Methyl-4-brom-pyrazo-iso-cumarazon.



1 g α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon wurde in Eisessig gelöst und etwas mehr, als die zweifach molekulare Menge nämlich 1 g Brom, ebenfalls in Eisessig gelöst, tropfenweise unter Kühlung zugegeben. Die Farbe des Broms verschwand bis gegen Ende der Reaktion. Die Lösung wurde in Wasser gegossen, wobei ein sehr voluminöser, gelblich gefärbter Niederschlag entstand. Derselbe wurde abgesaugt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung bildete feinkrystallinische gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 187 °. Dieselben sind löslich in Alkohol, Eisessig und Natronlauge. Nach nochmaliger Krystallisation aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt konstant.

Brombestimmung.

0,3114 g Substanz gaben 0,2085 g Ag Br.

Gefunden	Berechnet
28,49 % Br	28,67 % Br

β-3-Methyl-4-brom-pyrazo-iso-cumarazon.

Ein Molekül β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon wurde in Eisessig gelöst und, mit dem doppelten Molekulargewicht von Brom in Eisessig gelöst, allmählich unter Kühlung versetzt. Das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen ergab einen voluminösen farblosen Körper, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 151 ° schmolz. Der Schmelzpunkt blieb nach weiterem Umkrystallisieren derselbe. Löslich in Alkohol, Eisessig und Natronlauge.

Brombestimmung.

0,3557 g Substanz gaben 0,2384 g Ag Br.

Gefunden	Berechnet
28,52 % Br	28,67 % Br

γ-3-Methyl-4-brom-pyrazo-iso-cumarazon.

Auf die gleiche Art wie eben beschrieben, wurde das γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon mit Brom in Wechselwirkung gebracht. Das erhaltene Produkt schmolz nach einmaliger Reinigung aus Alkohol bei 135—137 °. Nach der zweiten Krystallisation stieg der Schmelzpunkt auf 148 ° und nach der dritten auf 151 °, um von nun an konstant zu bleiben.

Es hatte sich das bei 135—137 ° schmelzende γ-Bromid durch wiederholtes Umkrystallisieren in die bei 151 ° schmelzende Bromverbindung umgelagert.

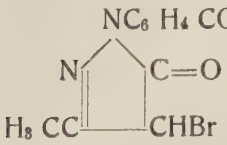
Brombestimmung

der bei 135—137 ° schmelzenden Verbindung.

0,2300 g Substanz gaben 0,1558 g Ag Br.

Gefunden	Berechnet
28,82 % Br	28,67 % Br

1-o-Carboxylphenyl-4-brom-5-pyrazolon.



Alle drei isomere 3-Methyl-4-brom-pyrazo-iso-cumarazone gaben bei der gleichen Behandlung die gleiche Carbonsäure. Die Bromide wurden in Natronlauge durch Erwärmen gelöst, und die filtrierte Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert. Die Lösung war infolge

geringer Zersetzung schwach rot gefärbt. In Wasser gegossen fiel ein fast farbloser Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisiert, vollkommen farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 202 ° bildete. Es trat bei dieser Temperatur Zersetzung ein. Löslich in Alkohol, Eisessig und Natronlauge. Mischproben der so erhaltenen Carbonsäuren zeigten den unveränderten Schmelzpunkt 202 °.

Brombestimmung

0,3742 Substanz gaben 0,2346 g Ag Br.

Gefunden	Berechnet
26,67 % Br	26,93 % Br.

Einwirkung von Brom auf 1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

0,5 g dieser Säure wurde in der Wärme in Eisessig gelöst. In diese Lösung liess ich nach dem Erkalten eine Lösung der doppelt molekularen Menge Brom = 0,8 g in Eisessig unter Kühlung zutropfen. Beim Eingiessen in Wasser fielen farblose Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 151 ° schmolzen. Es hatte die Essigsäure aus der Säure Wasser abgespalten und dieselbe in das 3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon übergeführt. Daher entstand dann auch das Bromid des β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons mit dem Schmelzpunkt 151 °.

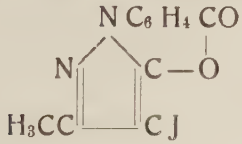
Brombestimmung

0,1798 g Substanz gaben 0,1191 g Ag Br.

Gefunden	Berechnet
28,2 % Br	28,67 % Br.

Um die wasserentziehende Einwirkung und folgende Umlagerung durch Essigsäure zu vermeiden, wurde der Versuch mit Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel wiederholt; aber auch hier entstand bei der nachfolgenden Bromierung das bei 151 ° schmelzende Bromid des β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons. Mischproben der auf diese Weise erhaltenen 3-Methyl-β-4-brom-pyrazo-iso-cumarazone zeigten ebenfalls den Schmelzpunkt 151 °.

γ-3-Methyl-4-jod-pyrazo-iso-cumarazon.



Eine Lösung von 1 g γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon in Eisessig wurde mit 1,5 g Jod in Eisessig gelöst versetzt, darauf 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde in viel Wasser gegossen, in dem zur Lösung eines etwaigen Jodüberschusses einige Krystalle von Jodkalium aufgelöst waren. Nach längerem Stehen war ein voluminöser Niederschlag ausgefallen, der aus Alkohol umkrystallisiert, in schönen, farblosen, seideglänzenden Nadeln krystallisierte vom Schmelzpunkt 182 °. Löslich in Alkohol und Essigsäure.

Jodbestimmung.

0,2880 g Substanz gaben 0,2066 g Ag J.

Gefunden	Berechnet
38,76 % J	38,95 % J.

β-3-Methyl-4-jod-pyrazo-iso-cumarazon.

Der Versuch wurde ebenso ausgeführt, wie bei der γ-Verbindung. Das Reaktionsprodukt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 182°. Mischproben mit dem Jodid aus γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon ergaben bei der Schmelzpunktbestimmung ebenfalls den Schmelzpunkt 182°.

α-3-Methyl-4-jod-pyrazo-iso-cumarazon.

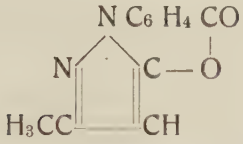
Mit dem α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon trat Jod, in Eisessig gelöst, nicht in Wechselwirkung, denn nach dem Ausfällen mit Wasser zeigte der Niederschlag nach der Reinigung den Schmelzpunkt 165°, war also unverändertes α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon. Ein zweiter Versuch mit Jod und Jodsäure führte jedoch zum erwünschten Ziele. Auf 10 Moleküle α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon wurden 8 Moleküle Jod und 2 Moleküle Jodsäure verwandt. Eine Lösung von 0,5 g 3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon in Eisessig wurde mit einer Lösung von 0,3 g Jod und 0,1 g Jodsäure in Eisessig versetzt. Nachdem die Flüssigkeit zwölf Stunden auf dem Wasserbade erhitzt worden war, wurde dieselbe in Wasser gegossen. Es schied sich ein voluminöser Körper ab, der, abgesaugt und aus Ligroin mehrere Male umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 198° hatte. Das Jodid hatte eine grünlich gelbe Farbe und war von feinkrystallinischer Struktur.

Jodbestimmmung.

0,1352 g Substanz gaben 0,0968 g Ag J.

Gefunden	Berechnet
38,68 % J	38,95 % J.

Salzsaures Salz des α-, β- und γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons.



$HCl + H_2O$

C. Eisenschmidt (Diss. Rostock 1904) erhielt durch Einwirkung von Salzsäure auf das γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon ein salzsaures Salz, welches den Schmelzpunkt 220° hatte und ein Molekül Krystallwasser besass. Nach der gleichen Methode erhielt ich sowohl aus der γ-Verbindung, als auch aus der α- und β-Verbindung das gleiche salzsaure Salz vom Schmelzpunkt 220°. 1 g α- bezw. β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon wurde mit 100 g konzentrierter Salzsäure im Erlenmeyer-Kolben fünf Stunden im Sieden erhalten. Die stark eingeengte Lösung schied nach zwölf Stunden fast farblose glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 220° ab. Sie enthielten ein Molekül Krystallwasser. Die Löslichkeit ist die gleiche, wie Eisenschmidt angegeben hat.

Chlorbestimmung.

0,2030 g Substanz gaben 0,1148 g Ag Cl.

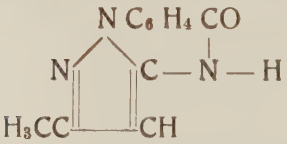
Gefunden	Berechnet
14,00 % Cl	13,95 % Cl.

Einwirkung von Salpetersäure auf α-, β- und γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon.

Durch Erwärmen des α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons mit verdünnter Salpetersäure gelang es mir nicht, das salpetersaure Salz zu erhalten. Das gelbrote Produkt zeigte nach dem Reinigen den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials. Deshalb wurde konzentrierte Salpetersäure angewandt. 0,5 g α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon wurde in 10 ccm derselben gelöst, auf dem Wasserbade kurze Zeit erhitzt, bis braune Dämpfe entwichen, darauf eine halbe Stunde sich selbst überlassen und sodann in 50 ccm Wasser gegossen. Es fiel ein intensiv rotgefärbter Körper aus, der nicht gereinigt, und von welchem der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte.

β- und γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon gaben denselben rotgefärbten Körper.

3-Methyl-imido-pyrazo-iso-cumarazon.



Die Darstellung geschah nach der von K r u g angegebenen Methode und zwar durch sechsstündiges Erhitzen auf 130° im Einschmelzrohr des in konzentriertem Ammoniak gelösten γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons. Der Schmelzpunkt des ganz reinen, mit Tierkohle in alkoholischer Lösung entfärbten Körpers, lag bei 280°. α- und β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon

lieferten das gleiche Imid. 1 g α- bezw. β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon wurde mit 20 ccm konzentriertem Ammoniak im Einschmelzrohr zehn Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich im Rohr lange farblose Nadeln ausgeschieden. Nach dem Öffnen des Rohres färbten sich Krystalle und Lösung an der Luft rötlich. Der grösste Teil des gebildeten Imids blieb in der Ammoniakflüssigkeit gelöst, weswegen das Lösungsmittel auf dem Wasserbade vollständig verjagt wurde. Es hinterblieb ein rötlich gefärbter Körper. Durch Kochen mit Tierkohle wurde die alkoholische Lösung entfärbt, und aus dem Filtrat krystallisierte das Imid in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 280°. Es entstand der gleiche Körper, wie bei der γ-Verbindung. Eine Mischprobe von α- und γ-, wie α- und β-Imid gaben denselben Schmelzpunkt 280°.

Stickstoffbestimmung

des aus der α-Verbindung erhaltenen Imides.

0,1452 g Substanz gaben 26,5 ccm N bei 17° und 762 mm.

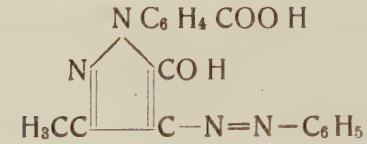
Gefunden	Berechnet
21,25 % N	21,11 % N.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das 3-Methyl-imido-pyrazo-iso-cumarazon.

0,5 g Imid wurde in 10 ccm reiner Schwefelsäure in der Kälte gelöst und darauf zwölf Stunden lang stehen gelassen. Die Lösung wurde sodann in Wasser gegossen, und der ausgeschiedene farblose Körper aus

Alkohol umkrystallisiert. Auf Zugabe von Wasser fiel unverändertes Imid vom Schmelzpunkt 280 ° aus.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf α-, β- und γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon.



Molekulare Mengen γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon und Diazobenzolchlorid, gebildet aus 1 g Anilin, 3 g Salzsäure, 1 g Natriumnitrit und 10 g Wasser, wurden zu einer Lösung von 2 g γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon in Eisessig in der Kälte zugegeben. Es fielen farblose Krystalle aus. Nach drei Stunden wurde mit Kalilauge alkalisch gemacht, wobei sich die Krystalle lösten, und die Flüssigkeit eine bräunlich gelbe Farbe annahm. Nach dem Ansäuren mit Salzsäure schied sich eine braungelbgefärbte Verbindung aus, die nach dem Lösen in Alkohol auf Zusatz von Wasser in feinkrystallinischen Nädelchen erhalten wurde, die goldglänzende Farbe besassen. Der Schmelzpunkt lag bei 205 °. K r u g erhielt diesen Körper ebenfalls, doch lag der Schmelzpunkt bei 190 °, ein Zeichen, dass derselbe nicht rein war. Als ich das von K r u g hergestellte Präparat aus Alkohol umkrystallisierte, hatte der Körper ebenfalls den Schmelzpunkt 205 °.

α- und β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon bildeten unter den gleichen Bedingungen denselben Körper. Er ist löslich in Alkohol, Eisessig und Natronlauge.

Stickstoffbestimmung.

0,1741 g Sustanz gaben 25,6 ccm N bei 14 ° und 775 mm.

Gefunden	Berechnet
17,57 % N	17,4 % N

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf den Azobenzolkörper.

1 g des Körpers wurde mit überschüssigem Phosphoroxychlorid, circa 2 ccm, sechs Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit trat Reaktion ein, und die Flüssigkeit färbte sich dunkel. Das Gemisch wurde in Eiswasser gegossen, wobei sich eine fast schwarz gefärbte Masse abschied, die in Alkohol nur zu einem geringen Teil löslich war. Ein Teil dieser braun gefärbten Lösung wurde zum Verdunsten in einen Vakuumexsikkator gestellt. Es hinterblieb eine dunkelbraungefärbte Masse. Der andere Teil der alkoholischen Lösung wurde mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit Wasser versetzt. Es fiel auch hierbei ein dunkelbraun gefärbter Körper aus. Verschiedene Krystallisationsversuche ergaben kein reines Produkt. Auch zeigte der so erhaltene Körper keinen glatten Schmelzpunkt.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon.

Nach den Angaben von K r u g entstand durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkalische Lösung des γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazons das Benzoyl-

derivat vom Schmelzpunkt 170 °. Ich konnte diesen Körper nicht isolieren, vielmehr erhielt ich Benzoesäure einerseits und 1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-5-pyrazolon andererseits.

I. Versuch.

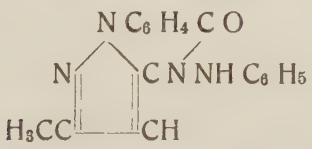
1 g γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon wurde in Natronlauge gelöst und mit Benzoylchorid versetzt; es trat keine Reaktion ein. Das Gemisch wurde eine halbe Stunde stark geschüttelt, und das Kölbchen geschlossen über Nacht stehen gelassen; das Benzoylchlorid hatte sich dann gelöst. Nach Zugabe von noch 2 ccm Benzoylchlorid und kräftigem Schütteln wurde die Lösung angesäuert, in Wasser gegossen und eine Stunde gekocht, um die entstandene Benzoesäure zu entfernen. Aus der völlig erkalteten, ziemlich verdünnten Lösung fiel ein Niederschlag aus, der abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert bei 120 ° schmolz. Es war Benzoesäure. Das Filtrat des Niederschlages wurde eingeengt, und es krystallisierte allmählich 1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-5-pyrazolon aus, das so verunreinigt bei 185 ° schmolz. Nach nochmaliger Krystallisation lag der Schmelzpunkt bei 190 °.

II. Versuch.

1 g γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon mit 3 ccm Benzoylchlorid vermischt und eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, schied nach dem Eingiessen in Wasser einen öligen Körper ab, der am folgenden Tage vollkommen fest war. Abgesaugt und umkrystallisiert zeigte derselbe den Schmelzpunkt 115 °. Nach nochmaliger Krystallisation lag derselbe bei 119 °. Das

Filtrat wurde mehrere Tage auf dem Wasserbade im Sieden erhalten, um die Benzoesäure vollkommen zu entfernen. Nachdem die Lösung auf ein kleines Volumen eingeengt war, schied sich eine geringe Menge eines Körpers ab, der ungefähr bei 160 ° schmolz. Es hatte sich wahrscheinlich durch das anhaltende Kochen α-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon gebildet, denn nach nochmaliger Krystallisation lag der Schmelzpunkt bei 162 °.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-, β- und γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon.



Nach K r u g entstand durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon am Rückflusskühler das bei 195° schmelzende Phenylhydrazid obiger Formel. Da auf diese Weise die Ausbeute sehr gering war, modifizierte ich die Kondensation auf folgende Weise.

1 g γ-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon wurde in wenig Eisessig gelöst, mit 0,7 g (ein Molekül) Phenylhydrazin im zugeschmolzenen Rohr zwölf Stunden auf 110° erhitzt, und das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, wobei sich ein gelbgefärbter Körper ausschied, der zunächst aus Alkohol, dann aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 194 °. Löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Eisessig, Benzol

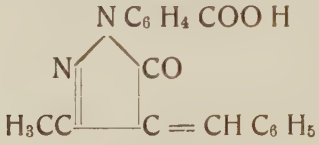
und Ligroin. α- und β-3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon lieferten dasselbe Resultat. Mischproben zeigten den Schmelzpunkt 194°.

Stickstoffbestimmung.

0,1400 g Substanz gaben 23 ccm N bei 15° und 764 mm.

Gefunden	Berechnet
19,35 % N	19,31 % N

Einwirkung von Benzaldehyd auf 1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-5-pyrazolon.



Krug erhielt durch Erhitzen von 1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit Benzaldehyd über freier Flamme, nachdem der überschüssige Benzaldehyd durch Auswaschen entfernt war, einen bei 149° schmelzenden Körper. Auf diese Weise erhielt ich eine nicht zu reinigende feste Masse. Der Versuch wurde daher folgendermassen angestellt.

0,5 gr 1-o-Carboxylphenyl-3-methyl-5-pyrazolon wurde mit 5 ccm frisch destilliertem Benzaldehyd fünf Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, darauf über freier Flamme eben bis zum Sieden erhitzt, und der überschüssige Benzaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Der braungelbgefärbte Rückstand löste sich in Alkohol. Die alkoholische Lösung, im Vakuumexsikkator verdunstet, hinterliess kleine gelblich gefärbte

Krystalle vom Schmelzpunkt 243°. Aus Äther umkrystallisiert blieb der Schmelzpunkt konstant.

Stickstoffbestimmung.

0,1522 g Substanz gaben 12 ccm N bei 14° unter 756 mm.

Gefunden	Berechnet
9,22% N	9,15% N

II. Teil.

o-Tolylhydrazid des Aethoxymethylenmalonsäureesters.

$CH_3\,C_6\,H_4\,HNNH\,.\,CH : C(COO\,C_2\,H_5)_2$.

Molekulare Mengen o-Tolylhydrazin und Aethoxymethylenmalonsäureester, beide in Äther gelöst, wurden nach und nach gemischt, wobei sich die Reaktion durch eine Temperatur-Erhöhung bis um 30 ° bemerkbar machte.

$$CH_3\,C_6\,H_4\,HNNH_2 + C_2\,H_5\,O\,CH : C\,(COO\,C_2\,H_5)_2 = CH_3\,C_6\,H_4\,HNNH\,.\,CH : C\,(COO\,C_2\,H_5)_2 + C_2\,H_5\,OH.$$

o-Tolylhydrazin und der Ester vereinigten sich unter Austritt von Alkohol zum o-Tolylhydrazid des Aethoxymethylenmalonsäureesters.

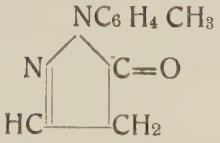
Nach zwölfstündigem Stehen schieden sich derbe, schwach gelb gefärbte, säulenförmige Krystalle aus, die aus Äther oder Alkohol umkrystallisiert, vollkommen farblos waren und den Schmelzpunkt 110 ° besassen. Aus Äther krystallisierten rhombische Tafeln, aus Alkohol nach Zugabe von Wasser Prismen.

Stickstoffbestimmung

0,3132 g Substanz gaben 25,5 ccm N bei 11 ° und 763 mm.

Gefunden	Berechnet
9,74 % N	9,59 % N.

1-o-Tolyl-5-pyrazolon.



Nach der von Claisen und Haase (B. 28, 35) für das 1-Phenyl-5-pyrazolon angegebenen Methode konnte ich das Tolylpyrazolon nicht erhalten, da Zersetzung eintrat. 20 g des oben beschriebenen Tolylhydrazides wurden allmählich im Paraffinbade auf 160 ° erhitzt, und auf dieser Temperatur eine halbe Stunde lang gehalten. Es spaltete sich zunächst Alkohol ab, der überdestillierte, dann aber wurde auch Kohlendioxyd frei, nachweisbar durch Kalkwasser. Das Reaktionsgemisch färbte sich tief dunkel. Die überdestillierte Menge Flüssigkeit betrug mehr, als einem Molekül Alkohol entsprach. Der Rückstand wurde mit drei Molekülen Natriumhydroxyd, welches in Wasser gelöst war, versetzt und die Lösung sechs Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, darauf in der Siedehitze mit Salzsäure angesäuert und noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Es schied sich eine tief braungefärbte harzige Masse aus, die nicht gereinigt werden konnte. Auch durch Lösen in Natronlauge, Ausäthern und nochmaligem Fällen mit Salzsäure wurde der Körper nicht rein erhalten. Da bei der Temperatur von 160 ° offenbar eine Zersetzung eingetreten war, wurde bei einem erneuten Versuche nur auf 120 ° erhitzt. Aber auch bei dieser Temperatur trat Zersetzung ein, und Kohlendioxyd spaltete sich ab, indem dieselbe braungefärbte Masse erhalten wurde. Deshalb wurde

das Hydrazid direkt mit drei Molekülen wässriger Natronlauge auf dem Wasserbade zwölf Stunden erhitzt. Nach dem Ansäuren mit Salzsäure und weiterem Erwärmen auf dem Wasserbade trat eine lebhafte Kohlensäureentwicklung ein. Beim Erkalten krystallisierte allmählich ein schwach gelb gefärbter Körper aus, der aus Alkohol nach Zugabe von Wasser umkrystallisiert, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 177 ° bildete. Löslich in Alkohol, Äther, Natronlauge. Aus Alkohol krystallisierte der Körper in langen Säulen, aus Äther in Tafeln.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2362 g Substanz gaben 0,5980 g CO_2 und 0,1275 g H_2O.

Gefunden	Berechnet
69,05 % C	68,96 % C
6,05 % H	5,75 % H

Stickstoffbestimmung.

0,2222 g Substanz gaben 30,8 ccm N bei 16 ° und 760 mm.

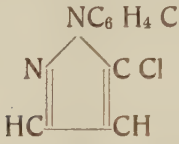
Gefunden	Berechnet
16,16 % N	16,09 % N

Es hatte sich also so direkt das o-Tolylpyrazolon gebildet.

Da unter obigen Bedingungen die Ausbeute sehr gering war, wurden weitere Versuche angestellt, die in folgender Tabelle enthalten sind.

Menge des Hydrazids	Alkali gelöst in Wasser	Temperatur	Ausbeute
5 g	2,5 g NaOH + 50 ccm H_2O	$1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade	26 %
10 g	5 „ „ + 100 „ „	11 „ „ „ „	33 %
5 g	2,5 „ „ + 150 „ „	12 „ „ „ „	33 %
2 g	6,0 „ „ + 50 „ „	12 „ „ „ „	33 %
2 g	6,0 „ „ + 100 „ „	12 „ über freier Flamme	50 %
2 g	6,0 „ KOH + 50 „ „	12 „ „ „ „	66 %
4 g	8,0 „ „ + 100 „ „	12 „ „ „ „	75 %
8 g	16,0 „ „ + 150 „ „	12 „ „ „ „	77 %
10 g	20,0 „ „ + 150 „ „	12 „ „ „ „	83 %
25 g	50,0 „ „ + 350 „ „	12 „ „ „ „	87 %

1-o-Tolyl-5-chlorpyrazol.



1 Molekül Tolylpyrazolon wurde mit 3 Molekülen Phosphoroxychlorid zwölf Stunden lang im Einschmelzrohr auf 110 ° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, welches braun gefärbt war, wurde auf Eiswasser gegossen und darauf das Ganze mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht, wobei sich eine geringe Menge Öl von bräunlicher Farbe ausschied. Die alkalische Flüssigkeit wurde ausgeäthert, der Äther getrocknet und verdunstet. Aus 3,5 g Pyrazolon bildete sich 1,6 g des noch nicht ganz reinen ölförmigen Chlorpyrazols. 3 g desselben wurden unter gewöhnlichem Druck destilliert. Es resultierte 1,5 g schwach gefärbtes Destillat, der Rückstand hatte sich zersetzt. 5 g unreines Chlorpyrazol wurden im Vakuum destilliert. Unter einem Druck von 20 mm destillierte bei 125° vollkommen farbloses Chlorpyrazol über. Um die Ausbeute zu verbessern wurde die Mischung von Pyrazolon mit 3 Molekülen Phosphoroxychlorid zwölf Stunden im Rohr auf 125 ° erhitzt. Aus 3,5 g Pyrazolon resultierten wiederum nur 1,5 g Chlorpyrazol. Aus 3,5 g Pyrazolon und 3 Molekülen Phosphoroxychlorid nach zwölfstündigem Erhitzen auf 150° wurden wiederum nur 1,6 g Chlorpyrazol erhalten. Bei einem erneuten Versuche wurde bedeutend mehr und zwar auf 3,5 g Pyrazolon 10 ccm Phosphoroxychlorid verwandt. Nach zwölfstündigem Erhitzen auf 150° resultierte nur ganz schwach ge-

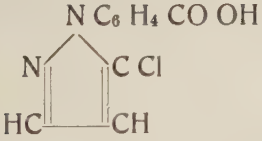
färbtes Chlorpyrazol. 18 g Pyrazolon lieferten mit 50 ccm Phosphoroxychlorid 18 g wenig gefärbtes Chlorpyrazol. Hierbei wurde die alkalische Lösung nicht ausgeäthert, sondern der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Chlorpyrazol ging als farbloses Öl mit den Wasserdämpfen über. Dasselbe wurde mit Äther ausgezogen, der Äther getrocknet und verdunstet. Die so erhaltenen 18 g Chlorpyrazol wurden unter vermindertem Drucke destilliert. Es gingen 17 g vollkommen farbloses Chlorpyrazol über.

Chlorbestimmung.

0,4136 g Substanz gaben 0,3056 g Ag Cl.

Gefunden	Berechnet
18,28 % Cl.	18,44 % Cl.

1-o-Carboxylphenyl-5-chlorpyrazol.



5 g Chlorpyrazol wurden in 50 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und allmählich eine Lösung von 15 g Chromsäure in 25 g Wasser zugegeben. Es ist zweckmässig den Versuch in einer offenen Porzellanschale auszuführen, die mit Eis gekühlt wird. Man hat so Gelegenheit die Mischung mittelst eines Porzellanspatels gut durchzurühren; es tritt dann keine Verbrennung ein, selbst wenn das Gemisch sich erwärmt. Ich machte sogar die Beobachtung, dass bei nicht zu starker Kühlung die Ausbeute eine bessere ist. Bei

einer grösseren Menge Chlorpyrazol wendet man zweckmässig zum Durchmischen eine Turbine an. Nachdem die Chromsäurelösung zugefügt war, wurde nach einiger Zeit solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Sauerstoff mehr entwickelt wurde. Beim Eingiessen in viel Wasser krystallisierte bald die Säure in farblosen langen Nadeln. In Natronlauge gelöst und mit Säure schwach angesäuert fiel dieselbe wieder unverändert aus. Aus Alkohol unkrystallisiert lag der Schmelzpunkt bei 125°. Aus der stark sauren Flüssigkeit liess sich durch Äther eine weitere Menge der Säure extrahieren, die durch verdünnte Natronlauge dem Äther entzogen auf Zusatz von Säuren ausfiel. Auch hier war der Schmelzpunkt 125°. Die Säure ist leicht löslich in Natronlauge, Alkohol, Eisessig und Äther, schwer löslich in verdünnten Mineralsäuren. Aus 5 g Chlorpyrazol wurden im günstigsten Falle 40% Säure, aus 10 g Chlorpyrazol im günstigsten Falle 54% Säure gewonnen.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,3412 g Substanz gaben 0,6780 g CO_2 und 0,1040 g H_2O.

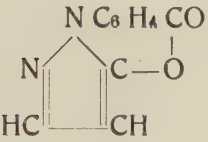
Gefunden	Berechnet
54,20 % C	53,93 % C
3,41 % H	3,15 % H.

Chlorbestimmung.

0,2620 g Substanz gaben 0,1678 g Ag Cl.

Gefunden	Berechnet
15,85 % Cl	15,95 % Cl.

Pyrazo-iso-cumarazon.



Beim Erhitzen des 1-o-Carboxylphenyl-5-chlor-pyrazols spaltet sich Salzsäure ab unter Bildung des Pyrazo-iso-cumarazons. 2 g Säure wurden im Fraktionierkolben mit weitem Ansatzrohr solange im Paraffinbade erhitzt, bis alle Salzsäure entwichen war. Darauf wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert. Bei 305 bis 310° destillierte ein fast farbloses Öl in die Vorlage, das aber bald zu einer steinharten farblosen krystallinischen Masse erstarrte, die aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert, feine farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 116° bildete. Löslich in Natronlauge, Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther.

Stickstoffbestimmung.

0,1309 g Substanz gaben 17,8 ccm N bei 27° und 767 mm.

Gefunden	Berechnet
15,15 % N	15,05 % N.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Pyrazo-iso-cumarazon.

1 g Pyrazo-iso-cumarazon wurde in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Es trat schwache Gelbfärbung ein. Nach zwölf Stunden wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, der ausgeschiedene farblose Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol um-

krystallisiert. Das Pyrazo-iso-cumarazon war unverändert geblieben, da es bei 116 ° schmolz.

Einwirkung von absolutem Alkohol auf Pyrazo-iso-cumarazon.

1 g Pyrazo-iso-cumarazon in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und sechs Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, ergab beim Abkühlen unverändertes Pyrazo-iso-cumarazon vom Schmelzpunkt 116 °.

Einwirkung von Chlorzink auf Pyrazo-iso-cumarazon.

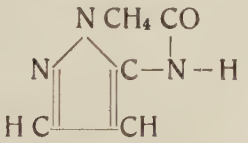
Zu 1 g bis zum Schmelzen erhitzten Pyrazo-iso-cumarazons wurden 3 g vollkommen trocknes Chlorzink hinzugefügt, und das Gemisch 4 Stunden auf 165 ° erhitzt, wobei Rotfärbung eintrat. In Alkohol gelöst und in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, um gebildetes basisches Zinkchlorid in Lösung zu bringen, fiel ein rotgefärbter Körper aus, der aus den angewandten Lösungsmitteln nicht krystallisierte, und dessen Schmelzpunkt nicht festzustellen war. Der Körper löste sich leicht in Alkohol, Benzol und Ligroin, und fiel aus diesen Lösungsmitteln immer wieder als rotgefärbte amorphe Masse aus. Mit Tierkohle gekocht, wurde derselbe wenig entfärbt und hatte dann den Schmelzpunkt 112—115 °. Ein zweiter Versuch, wobei das Pyrazo-iso-cumarazon sechs Stunden mit Chlorzink auf 165 ° erhitzt wurde, führte zu demselben Resultat.

Einwirkung von Natronlauge auf Pyrazo-iso-cumarazon.

Pyrazo-iso-cumarazon in der Kälte in Natronlauge gelöst, wurde nicht verändert. Beim Erwärmen der

alkalischen Lösung trat Rotfärbung ein, und auf Zusatz von Salzsäure fiel ein rotgefärbter Körper aus, der nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Der Schmelzpunkt lag bei 110—115 °.

Imido-pyrazo-iso-cumarazon oder 7-Hydroxyl-pyrazochinazolin.



Wie das 3-Methyl-pyrazo-iso-cumarazon ging auch das Pyrazo-iso-cumarazon mit Ammoniak in das Imid über. Es wurde 1 g Pyrazo-iso-cumarazon mit 30 ccm Ammoniak im Rohr zwölf Stunden auf 120 ° erhitzt und von dem beim Öffnen des Rohres sich rötlich färbenden Inhalt das Ammoniak auf dem Wasserbade verjagt, wobei ein violett gefärbter Körper hinterblieb. Aus Alkohol umkrystallisiert blieb die Farbe desselben bestehen, auch durch längeres Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle wurde der Körper nicht ganz entfärbt. Der Schmelzpunkt lag bei 263 °. Da diese Verbindung in verdünnter Salzsäure unlöslich war, wurde bei einem erneuten Versuche die ammoniakalische Flüssigkeit sofort nach dem Öffnen des Rohres in einen Überschuss von verdünnter Salzsäure gegossen. Hierbei trat nur schwache Rotfärbung ein. Durch längeres Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle wurde der Körper vollkommen farblos und krystallisierte in kleinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 265°. Löslich in Alkohol, Ligroin, Äther, Chloroform

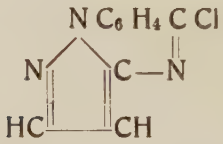
und Natronlauge, aus der er durch Salzsäure wieder gefällt wird. In der Wärme ist er in Salzsäure löslich.

Stickstoffbestimmung.

0,1436 g Substanz gaben 29 ccm N bei 25° unter 764 mm.

Gefunden	Berechnet
22,66% N	22,70% N.

7-Chlor-pyrazo-chinazolin.



Erhitzt man 1 g Imid mit 10 g Phosphoroxychlorid im Rohr zwölf Stunden auf 150°, so fällt, wenn man das Reaktionsprodukt auf Eiswasser giesst, ein dunkelbraungefärbter Körper aus. In Alkohol löste er sich nur wenig. Die alkoholische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen braungefärbten Körper, der nicht umkrystallisiert werden konnte, und dessen Schmelzpunkt nicht festzustellen war. Bei einem erneuten Versuch wurde auf 1 g Imid ein grosser Überschuss von Phosphoroxychlorid nämlich 25 g angewandt, und das Gemisch zwölf Stunden auf 125° im Rohr erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen, die saure Lösung ausgeäthert, der Äther zwecks Entfernung unveränderten Imides mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers krystalli-

sierten fein gelbgefärbte Nädelchen vom Schmelzpunkt 128° aus. Das beste Resultat wurde erhalten durch zwölfstündiges Erhitzen von 2 g Imid und 25 g Phosphoroxychlorid im Rohr auf 110°. Aus Äther umkrystallisiert hatte das Imid eine schwachgelbe Farbe und den Schmelzpunkt 130°. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Natronlauge und Salzsäure.

Stickstoffbestimmung.

0,1240 g Substanz gaben 22,5 ccm N bei 24° und 764 mm.

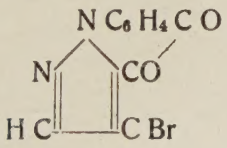
Gefunden	Berechnet
20,47% N	20,63% N.

Chlorbestimmung.

0,3488 g Substanz gaben 0,2414 Ag Cl

Gefunden	Berechnet
17,13% Cl	17,44% Cl.

4-Brom-pyrazo-iso-cumarazon.



Ein Molekül Pyrazo-iso-cumarazon und ein Molekül Brom, beide in Eisessig gelöst wurden unter Kühlung gemischt, wobei die Farbe des Broms verschwand. Es krystallisierten feine weisse Nädelchen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 199° schmolzen. Das Filtrat wurde in Wasser gegossen, wobei das noch gelöste Bromid als farbloser voluminöser

Niederschlag ausfiel, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, feine, farblose seideglänzende Nädelchen bildete vom Schmelzpunkt 199°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Äther und Chloroform. In der Kälte unlöslich in Natronlauge, beim Erwärmen löslich unter Gelbfärbung.

Brombestimmung.

0,1838 g Substanz gaben 0,1298 g Ag Br.

Gefunden	Berechnet
30,06 % Br	30,19 % Br.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Professor Dr. Michaelis ausgeführt.

Es möge mir gestattet sein auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Michaelis, für die wertvollen Ratschläge zu danken, die mir bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil wurden.

Lebenslauf.

Ich, Max Mathias Wilhelm Ziesel, katholischer Konfession, wurde am 28. Oktober 1877 als Sohn des im Jahre 1898 verstorbenen Baumeisters Peter Ziesel und dessen Frau Anna, geb. Hofmann, beide katholischer Konfession zu Wesel, Kreis Rees, geboren. Nach der Übersiedlung meiner Eltern nach Köln, besuchte ich dort die Vorschule, darauf das Realgymnasium zu Trier, woselbst ich das Reifezeugnis für Prima erreichte. Darauf widmete ich mich dem Studium der Chemie, und zwar auf den Universitäten in Heidelberg und München. Am 1. Oktober 1903 leistete ich meiner Dienstpflicht als Einjährig-Freiwilliger Genüge. Nach Schluss des Dienstjahres besuchte ich die Universität Bonn, woselbst ich das Verbandsexamen in der Chemie ablegte. Vom Sommersemester 1906 bis zum Ende des Sommersemesters 1908 war ich an der Landes-Universität zu Rostock mit der Ausführung vorliegender Arbeit beschäftigt.